



REC'D 14 AUG 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Gebrauchsmusteranmeldung**

Aktenzeichen:

202 20 325.5

Anmeldetag:

18. Juni 2002

Anmelder/Inhaber:

DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE

Bezeichnung:

Granulat für 3D-Binderdruck, Herstellungsverfahren
und Anwendungen dafür

Abzweigung:

aus DE 102 27 224.7

IPC:

C 08 J, B 22 F

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen am 11. März 2003 eingegangenen Unterlagen dieser Gebrauchsmusteranmeldung.

München, den 24. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

Patizon



DaimlerChrysler AG

IPM/U/Heu
Herr Böpple

Granulat für 3D-Binderdruck, Herstellungsverfahren
und Anwendungen dafür

- 5 Die Erfindung betrifft ein Granulat für 3D-Binderdruck, ein Verfahren zu dessen Herstellung, ein 3D-Binderdruckverfahren sowie einen mit dem Granulat oder dem Druckverfahren herstellbaren Gegenstand.
- 10 3D-Binderdruckverfahren sind Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen aus einem Granulat, bei denen eine Schicht des Granulats auf einer Unterlage ausgebracht und dann in vorgegebenen Bereichen, die jeweils einer Schicht eines zu erzeugenden Gegenstands entsprechen, mit einer Binderflüssigkeit befeuchtet wird. Bei einem ersten Typ dieser
- 15 Verfahren werden die Granulatpartikel in den befeuchteten Bereichen von der Binderflüssigkeit oberflächlich angelöst, und das anschließende Verdampfen der Binderflüssigkeit führt unmittelbar zu einem Aneinanderhaften der Granulatpartikel in
- 20 ihren Randbereichen, indem diese miteinander verschmelzen. Bei einem zweiten Typ dieser Verfahren wird eine Binderflüssigkeit eingesetzt, die beim Trocknen in den befeuchteten Bereichen zurückbleibende Hilfsstoffe enthält, die ein Verbinden der befeuchteten Granulatpartikel miteinander durch an-
- 25 schließendes Anschmelzen oder Sintern ermöglichen.

3D-Binderdruckverfahren insbesondere des ersten Typs sind aus den europäischen Patenten EP 0 644 809 B1, EP 0 686 067 W1 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 1 099 534 A2 be-

30 kannt.

Binderdruckverfahren, die eine Verbindung der Granulatpartikel durch Anlösen mit der Binderflüssigkeit bewirken, haben den Nachteil, dass der fertige Gegenstand eine deutliche Schrumpfung gegenüber dem ursprünglich mit der Binderflüssigkeit befeuchteten Bereich der Granulatschicht aufweist. Der Grund hierfür ist, dass einander berührende angelöste Partikel unter dem Einfluss ihrer Oberflächenspannung enger zusammenrücken, so dass nach dem Trocknen der Binderflüssigkeit eine dichtere Packung als zuvor vorliegt. Dieser Effekt ist nicht ohne weiteres zu unterdrücken, er ist auch in gewissem Umfang notwendig, um einen hinreichend festen Zusammenhalt der Partikel im fertigen Gegenstand zu erzielen. Eine schwerwiegende nachteilige Folge dieses Effekts ist jedoch, dass bei einem mit einem solchen Verfahren hergestellten Gegenstand, der eine bestimmte maximale Größe überschreitet, die Schrumpfung während des Trocknungsprozesses zur Rissbildung führt.

Um dieses Problem zu bekämpfen, sind Binderdruckverfahren entwickelt worden, bei denen die Binderflüssigkeit Zusätze enthält, die in den befeuchteten Bereichen der Schicht nach Trocknen der Flüssigkeit zurückbleiben und die es ermöglichen, die Partikel in den befeuchteten Bereichen zu verbinden, indem die gesamte bearbeitete Pulvermasse einschließlich der nicht befeuchteten Bereiche so erhitzt wird, dass die Partikel in den befeuchteten Bereichen unter dem Einfluss des Sinterhilfsmittels sintern, die unbefeuchtet gebliebenen Partikel jedoch nicht.

Ein Problem dieser Technik ist, dass die verwendeten Sinterhilfsmittel im allgemeinen mineralischer Natur sind und in der Binderflüssigkeit allenfalls dispergierbar, aber nicht löslich sind und daher einen erheblichen Verschleiß der zum Befeuchten des Granulats eingesetzten Spritzdüsen verursachen.

Ein weiteres Problem der bekannten Binderdruckverfahren ist, dass infolge von Agglomeration der verwendeten Granulate mit ihnen hergestellte Gegenstände dazu neigen, einen ungleichmäßigen, rauhen Oberflächenverlauf aufzuweisen, der dem Verlauf der befeuchteten Bereiche nicht exakt entspricht.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Granulat für den 3D-Binderdruck anzugeben, das einen oder mehrere der oben aufgeführten Nachteile vermeidet, sowie ein Herstellungsverfahren und Anwendungen eines solchen Granulats aufzuzeigen.

Die Aufgabe wird zum einen gelöst durch ein Granulat mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

Die außen unpolare Oberflächenschicht dieses Granulats verhindert oder reduziert zumindest den Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Granulatpartikeln sowohl unmittelbar als auch über an der Oberfläche der Partikel adsorbierte Wassermoleküle und reduziert so deutlich die Agglomeration. So können aus dem erfindungsgemäßen Granulat Gegenstände mit glatterer Oberfläche als mit einem herkömmlichen Granulat hergestellt werden, oder bei gleicher Partikelgröße wie bei einem herkömmlichen Granulat können Gegenstände mit feineren, detailreicheren Strukturen hergestellt werden.

Einer ersten bevorzugten Ausgestaltung zufolge besteht die Oberflächenschicht aus einem Polymermaterial. Die vorteilhaften Wirkungen einer solchen Oberflächenschicht können von zweierlei Art sein. Wenn ein solches Polymermaterial, das aus Monomeren mit polaren und unpolaren Gruppen aufgebaut ist, auf einem polaren Granulatsubstrat aufgebracht wird, neigen dessen polare Gruppen dazu, sich der Oberfläche der Granulatteilchen zuzuwenden, während die unpolaren Gruppen nach außen gekehrt sind. Wenn die Dicke der Polymerschicht eine Monolage der Monomeren nicht überschreitet, so dass die nach außen gekehrten unpolaren Gruppen die Außenfläche der Oberflächenschicht bilden, wird ein Granulat mit sehr geringer

Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbildung bzw. zur Anlagerung von Wasser erhalten.

Wenn die Oberflächenschicht dicker ist, kann je nach Art des verwendeten Polymermaterials immer noch eine hochgradig unpolare, wasserabweisende Oberfläche erhalten werden, doch kommt hier noch eine zweite, von der Polarität der Oberflächenschicht unabhängige Nutzwirkung hinzu. Aufgrund unterschiedlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften der Oberflächenschicht und des darunter liegenden Materials ist es nämlich möglich, die zum Herstellen eines festen Gegenstandes aus dem Granulat erforderliche teilweise Verschmelzung der Partikel auf die Oberflächenschicht zu beschränken und so in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dicke der Oberflächenschicht zum darunterliegenden Material die Schrumpfung des Granulats zu begrenzen.

Hierfür haben sich Dicken der Oberflächenschicht im Bereich von 1 bis 10 % des mittleren Partikelradius als geeignet erwiesen.

Als Polymermaterial für eine solche Oberflächenschicht haben sich insbesondere Polyvinylbutyrale als geeignet erwiesen.

Einer zweiten Ausgestaltung zufolge besteht die Oberflächenschicht des Granulats aus Tensid. Tenside sind allgemein dadurch gekennzeichnet, dass sie polare und unpolare Gruppen in einem Molekül vereinen, so dass sie in der Lage sind, die Lösung von unpolaren Substanzen in polaren Lösungsmitteln oder umgekehrt zu vermitteln, indem jeweils die polare Gruppe sich an der polaren Substanz und die unpolare Gruppe an der unpolaren Substanz anlagert. Auch hier entspricht die Dicke der Tensidschicht möglichst genau einer Monolage, so dass die polaren Gruppen der Tensidmoleküle möglichst sämtliche zum Innern der Partikel gerichtet sind, die unpolaren aber nach außen, und so die unpolare Außenfläche des Granulats bilden.

Die Tensidschicht könnte zwar unmittelbar auf einem homogenen Kern der Granulatpartikel aufgebracht sein, bevorzugt ist jedoch, sie auf einer Zwischenschicht aus Polymermaterial aufzubringen. Selbstverständlich sollte diese Zwischenschicht eine polare Außenfläche aufweisen.

Tensid und Zwischenschicht sind zweckmäßigerweise so gewählt, dass ein Lösungsmittel existiert, in welchem das Tensid löslich ist, die Zwischenschicht jedoch nicht. So ist es möglich, die Tensidschicht aufzubringen, indem die mit der Zwischenschicht versehenen Partikel mit einer Lösung des Tensids in Kontakt gebracht werden und durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.

Bevorzugte Materialien für die Zwischenschicht sind die Polyvinylpyrrolidone.

Bei beiden oben erläuterten Ausgestaltungen ist bevorzugt, dass die Partikel einen Kern aus Metall, Keramik oder Polymermaterial aufweisen. Ein Polymermaterial für den Kern sollte zweckmäßigerweise so gewählt sein, dass ein Lösungsmittel existiert, welches die Oberflächenschicht - und, sofern vorhanden, die Zwischenschicht - löst, nicht aber den Kern. Ein solches Lösungsmittel kann in einem anschließenden 3D-Binderdruckverfahren als Binderflüssigkeit verwendet werden. Diese Binderflüssigkeit löst zwar die den Kern umgebenden Schichten an und ermöglicht so ein Verschmelzen der Schichten benachbarter Partikel, da sie aber den Kern selbst nicht angreift, ist die durch die Verschmelzung verursachte Schrumpfung auf ein Maß reduziert, das proportional zum Verhältnis des Radius des Kerns zur Dicke der Oberflächenschicht und gegebenenfalls der Zwischenschicht ist.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 14.

Die Oberflächenschicht mit unpolarer Außenfläche wird vorzugsweise hergestellt, indem die Partikel des Granulats mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die das Material der Oberflächenschicht in einem ersten Lösungsmittel gelöster Form enthält, und die Partikel durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.

Wenn eine Zwischenschicht erzeugt werden soll, werden die Partikel noch vor Abscheiden der Oberflächenschicht mit einer Lösung in Kontakt gebracht, die Material einer Zwischenschicht in einem zweiten Lösungsmittel gelöster Form enthält, und in gleicher Weise wie oben behandelt.

Indem das erste Lösungsmittel so gewählt wird, dass es das Material der Zwischenschicht nicht löst, wird gewährleistet, dass die Zwischenschicht beim Erzeugen der Oberflächenschicht unversehrt bleibt.

Ein 3D-Binderdruckverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten gewählt wird, in denen eine Oberflächenschicht der Partikel des verwendeten Granulats löslich ist, ein Kern der Partikel jedoch nicht. Wenn eine Zwischenschicht vorhanden ist, ist die Binderflüssigkeit vorzugsweise so gewählt, dass sie diese und die Oberflächenschicht löst. Da eine im wesentlichen feststofffreie Binderflüssigkeit verwendet werden kann, wird die Lebensdauer der zum Aufbringen der Binderflüssigkeit auf das Granulat verwendeten Düsen erhöht.

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen mit Bezug auf die beigefügten Figuren. Es zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Schnitt durch einen Granulatpartikel gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung;

Fig. 2 einen schematischen Schnitt durch eine Schicht eines mit dem Granulat aus Fig. 1 hergestellten Gegenstands;

Fig. 3 einen schematischen Schnitt durch einen Granulatpartikel gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung; und

Fig. 4 einen schematischen Schnitt durch eine Schicht eines aus Granulatpartikeln gemäß Fig. 3 hergestellten Gegenstands.

Fig. 1 zeigt einen Granulatpartikel gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung in einem schematischen Schnitt. Der Partikel ist als Kugel dargestellt, es versteht sich jedoch, dass er auch von der Kugelform abweichende Gestalt, etwa ellipsoidisch oder unregelmäßig, haben kann. Der Partikel hat einen Kern 1, z.B. aus Metall, Keramik oder einem alkoholbeständigen Polymermaterial wie etwa Polymethylmethacrylat (PMMA), der von einer Oberflächenschicht 2 umgeben ist. Als Material für die Oberflächenschicht ist ein Polyvinylbutyral bevorzugt, da dieses Material eine stark wasserabweisende, unpolare Außenfläche ausbildet. Geeignete Polyvinylbutyrale werden unter der Bezeichnung Pioloform von der Fa. Wacker Polymer Systems vertrieben; bevorzugt ist Pioloform BN18.

Die Oberflächenschicht wird erzeugt durch Lösen des Pioloform in einem Alkohol wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol usw. oder einem Alkoholgemisch, Aufbringen der Lösung auf die Partikel des Granulats und Trocknen der Partikel. Zu diesem Zweck wird Granulat in einem Wirbelbett durch einen Heißluftstrom fluidisiert und gleichzeitig mit der Lösung besprüht. Tropfen der Lösung, die auf Granulatpartikel stoßen, verdun-

sten in diesem Heißluftstrom, wodurch sich das gelöste Piolo-
form an ihnen niederschlägt und die Oberflächenschicht bil-
det. Die resultierende Schichtdicke ist anhand der Konzentra-
tion der verwendeten Lösung und Dauer der Behandlung steuer-
5 bar.

Zum Erzeugen eines Gegenstandes aus Partikeln des in Fig. 1
gezeigten Typs wird eine Schicht aus derartigen Partikeln auf
einer Unterlage ausgebracht und von oben mit einer Binder-
10 flüssigkeit gemäß einem vorgegebenen Muster besprüht. Zum Be-
sprühen kann ein Gerät ähnlich einem allgemein bekannten Tin-
tenstrahldrucker eingesetzt werden; derartige Geräte sind in
den eingangs genannten europäischen Patentschriften beschrie-
ben und werden hier nicht näher erläutert.

15 Als Binderflüssigkeit sind die gleichen Alkohole geeignet,
die auch zum Abscheiden der Oberflächenschicht eingesetzt
wurden. Zum Einstellen einer gewünschten Viskosität der Bin-
derflüssigkeit kann z.B. Glykol zugesetzt werden.

20 Durch Besprühen von Teilen der Granulatschicht mit der Bin-
derflüssigkeit wird die Oberflächenschicht 2 angelöst, nicht
aber der davon eingeschlossene Kern 1. Das Ergebnis ist in
Fig. 2 gezeigt, die schematisch einen Schnitt durch eine Gra-
25 nulatschicht nach Aufbringen und Trocknen der Binderflüssig-
keit zeigt. In einem Bereich 3 der Schicht, in welchem die
Kerne 1' der Granulatpartikel durch Schraffur hervorgehoben
sind, sind die Oberflächenschichten 2' der Partikel unterein-
ander verschmolzen, so dass die Partikel einen zusammenhän-
30 genden Körper bilden. In der nicht von der Binderflüssigkeit
getroffenen Umgebung des Bereichs 3 sind die Partikel unver-
ändert.

Durch wiederholtes Aufbringen einer Schicht frischen Granu-
35 lats auf die in Fig. 2 gezeigte Schicht und Befeuchten von
Bereichen der neuen Schichten mit Binderflüssigkeit nach ei-
nem vorgegebenen Muster, das von Schicht zu Schicht unter-

schiedlich sein kann, wird schließlich ein zusammenhängender Körper aus verschmolzenen Granulatpartikeln erhalten, der nur noch von den umgebenden, unverschmolzen gebliebenen Partikeln befreit werden muss.

5

Da der als Binderflüssigkeit verwendete Alkohol die Kerne der Partikel nicht löst, bleibt deren ursprüngliche Gestalt im fertigen Gegenstand unverändert erhalten, so dass die Schrumpfung des fertigen Gegenstandes nicht stärker sein kann als das Verhältnis der Dicke der Oberflächenschicht 2 zu einem mittleren Radius der Kerne der Partikel. Diese Dicke kann z.B. 0,5 μm bei einem mittleren Radius von ca. 10 μm betragen.

15 Die unpolare Natur der Außenflächen der Partikel verhindert eine Agglomeration der Partikel vor dem Anlösen ihrer Oberflächenschicht und gewährleistet so gleichmäßige Zwischenräume zwischen den unverbundenen Partikeln und entsprechend auch eine gleichmäßige Ausbreitung von aufgespritzter Binderflüssigkeit. Die Oberflächen des erhaltenen Gegenstandes sind daher gleichmäßig glatt und folgen genau dem vorgegebenen Muster der Verteilung der Binderflüssigkeit.

25 Fig. 3 zeigt einen schematischen Schnitt durch einen Partikel eines erfindungsgemäßen Granulats gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung. Der Partikel verfügt wiederum über einen Kern 1 aus Keramik, Metall oder Polymermaterial und eine Oberflächenschicht 2. Die Oberflächenschicht 2 besteht, anders als beim Partikel der Fig. 1, nicht aus einem Polymermaterial, sondern es handelt sich um eine Monolage eines Tensids. Bei diesem Tensid kann es sich um ein beliebiges aus dem Gebiet der Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittel bekanntes Tensid wie etwa Natriumlaurylsulfat, ein Betain oder dergleichen handeln.

35

Zwischen der Oberflächenschicht 2 und dem Kern 1 befindet sich eine Zwischenschicht 4 aus einem Polymermaterial. Dieses

Polymermaterial kann wie beim ersten Ausführungsbeispiel ein Polyvinylbutyral wie Pioloform sein, es kommen jedoch auch andere Klassen von Polymeren wie etwa Polyvinylpyrrolidone, insbesondere die von der Fa. BASF unter den Handelsnamen Luviskol und Luvitec vertriebenen Materialien, sowie ein von der Belland AG unter der Bezeichnung Bellac vertriebenes Acrylpolymer in Betracht.

Die Zwischenschicht 4 hat eine Dicke in der Größenordnung von 1 bis 10 % des mittleren Radius der Partikel, d.h. bei einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 20 μm kann die Schichtdicke z.B. zweckmäßig 0,5 μm betragen. Eine solche Schicht ist um ein Vielfaches dicker als eine Monolage, das Ausmaß der Polarität der Außenfläche der Zwischenschicht 4 ist daher nicht durch Polarität oder Unpolarität des Materials des Kerns 1 bestimmt, sondern durch die intrinsischen Eigenschaften des für die Zwischenschicht 4 verwendeten Polymers selbst. Das Ausmaß der Polarität der Außenseite der Zwischenschicht 4 ist für die verschiedenen Materialien unterschiedlich, ist aber offenbar selbst für Polyvinylbutyral, das am stärksten wasserabweisende der untersuchten Zwischenschichtmaterialien, ausreichend, um eine Anlagerung der monomolekularen Tensid-Oberflächenschicht 1 mit der Zwischenschicht 4 zugewandten polaren Gruppen der Tensidmoleküle und nach außen gerichteten unpolaren Gruppen zu gewährleisten. Das Tensid bewirkt daher bei allen untersuchten Zwischenschichtmaterialien eine Verringerung der Agglomerationsneigung im Vergleich zu einem Granulat ohne Tensidschicht. Die Wirkung der Tensidschicht ist allerdings am ausgeprägtesten bei den oberflächlich polaren Zwischenschichtmaterialien wie Polyvinylpyrrolidon oder Bellac; die Agglomerationsneigung einer Polyvinylbutyral-Oberfläche ist von sich aus bereits so gering, dass auch ohne Tensidschicht, bereits mit einer Struktur gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel, die Agglomerationsneigung des Granulats ausreichend unterdrückt wird.

Ein Granulat mit Partikeln der in Fig. 3 gezeigten Struktur kann hergestellt werden, indem ein Ausgangspulver aus Keramik, Metall, Polymer oder einem Gemisch dieser Materialien in einem Wirbelbett durch einen Heißluftstrom fluidisiert und
5 eine Zeitlang mit einer fein zerstäubten Lösung des Zwischenschichtmaterials besprüht wird. Das Lösungsmittel verdunstet in dem Heißluftstrom in kürzester Zeit, so dass sich aus Tropfen, die auf die Partikel des Ausgangsmaterials treffen, das gelöste Zwischenschichtmaterial niederschlägt und im Laufe der Behandlung einen geschlossenen Film bildet. Als Lösungsmittel für Polyvinylbutyral kommt, wie oben angegeben ein Alkohol oder Alkoholgemisch in Betracht. Polyvinylpyrrolidon und Bellac sind in basischen wässrigen Medien löslich, vorzugsweise wird hier als Lösungsmittel eine Lösung von Ammoniak in Wasser verwendet, da diese Lösung gegenüber vielen
10 anderen basischen wässrigen Lösungen den Vorteil hat, rückstandsfrei zu verdampfen.
15

Die Oberflächenschicht aus Tensid wird in analoger Weise wie
20 die Zwischenschicht durch Besprühen der im Wirbelbett fluidisierten Partikel mit einer zweiten Lösung erzeugt, die eine wässrige Lösung des Tensids ist. Da Polyvinylbutyral in Wasser nicht löslich ist, wird eine daraus bestehende Zwischenschicht 4 in diesem zweiten Beschichtungsvorgang nicht angegriffen. Wenn die Zwischenschicht aus Polyvinylpyrrolidon besteht, das in schwachen Säuren und Basen löslich ist, so ist
25 darauf zu achten, dass die Tensidlösung pH-neutral ist. Bei einer Zwischenschicht aus dem basisch löslichen Bellac darf der pH der zweiten Lösung 9,5 nicht überschreiten.

30 Die Herstellung eines Gegenstandes aus dem so erhaltenen Material läuft im wesentlichen in gleicher Weise ab, wie oben mit Bezug auf Fig. 2 beschrieben; als Binderflüssigkeit wird jeweils eine Flüssigkeit verwendet, die Oberflächen- und Zwischenschicht löst, also ein Alkohol im Fall einer Polyvinylbutyral-Zwischenschicht oder eine basische wässrige Lösung
35

wie etwa Ammoniaklösung im Falle von Zwischenschichten aus Polyvinylpyrrolidon oder Bellac.

Fig. 4 zeigt analog der Fig. 2 einen Schnitt durch eine Schicht des erfindungsgemäßen Granulats nach Aufbringen der Binderflüssigkeit auf den Bereich 3, in dem die Kerne 1' der Granulatpartikel wieder durch Schraffur hervorgehoben sind. Im Innern des Bereichs 3, wo durch die Binderflüssigkeit Oberflächen- und Zwischenschichten der Partikel angelöst worden sind, sind die Oberflächenschichten nicht mehr auszumachen, und die Zwischenschichten 4' sind an den Berührungspunkten zwischen den Partikeln verschmolzen. Am Rand des Bereichs 3, dort, wo keine Binderflüssigkeit hingelangt ist, besteht die Oberflächenschicht 2 fort und verhindert eine Agglomeration mit benachbarten Partikeln, so dass ein fertiger Gegenstand mit präzise geformten, glatten Oberflächen erhalten wird.

DaimlerChrysler AG

IPM/U/Heu
Herr BöpplePatentansprüche

- 5 1. Granulat für 3D-Binderdruck,
dadurch gekennzeichnet,
dass es aus mit einer eine unpolare Außenfläche aufwei-
senden Oberflächenschicht (2) versehenen Partikeln be-
steht.
- 10 2. Granulat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächenschicht (2) aus einem Polymermaterial
besteht.
- 15 3. Granulat nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymermaterial aus Monomeren mit polaren und
unpolaren Gruppen aufgebaut ist, und dass die polaren
20 Gruppen nach außen gekehrt sind.
4. Granulat nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der Oberflächenschicht etwa einer Monolage
25 der Monomere entspricht.
5. Granulat nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der Oberflächenschicht etwa 1 bis 10 % des
30 mittleren Radius der Partikel beträgt.

6. Granulat nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymermaterial ein Polyvinylbutyral ist.
- 5 7. Granulat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächenschicht (2) aus Tensid besteht.
- 10 8. Granulat nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der Oberflächenschicht (2) einer Monolage
der Tensidmoleküle entspricht.
- 15 9. Granulat nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächenschicht auf einer Zwischenschicht (4)
aus Polymermaterial aufgebracht ist.
- 20 10. Granulat nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
die Zwischenschicht (4) eine polare Außenfläche aufweist.
- 25 11. Granulat nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch ge-
kennzeichnet, dass ein Lösungsmittel existiert, in wel-
chem das Tensid löslich ist und die Zwischenschicht (4)
nicht löslich ist.
- 30 12. Granulat nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zwischenschicht (4) aus einem Polyvinylpyrrolidi-
on besteht.
- 35 13. Granulat nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel einen Kern (4) aus Metall, Keramik oder
Polymermaterial aufweisen.

14. Verfahren zur Herstellung eines Granulats, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, für 3D-Binderdruck,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
5 dass auf Ausgangspartikel (1) eine Oberflächenschicht (2) mit nicht polarer Außenfläche aufgebracht wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden,
10 die das Material der Oberflächenschicht (2) in in einem ersten Lösungsmittel gelöster Form enthält, und durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Partikel zuvor mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die Material einer Zwischenschicht (4) in in einem zweiten Lösungsmittel gelöster Form enthält, und durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.
- 20 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Lösungsmittel so gewählt wird, dass es das Material der Zwischenschicht (4) nicht löst.
18. Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes aus einem Granulat, insbesondere einem Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, mit den Schritten:
5 - Ausbringen einer Schicht des Granulats auf eine Unterlage,
- Befeuchten vorgegebener Bereiche (3) der Schicht mit
30 einer Binderflüssigkeit,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten gewählt wird, in denen eine Oberflächenschicht der Partikel des Granulats löslich ist.
35
19. Verfahren nach Anspruch 18,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass die Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten gewählt wird, in denen eine Oberflächenschicht der Partikel des Granulats und eine unter der Oberflächenschicht (2) liegende Zwischenschicht (4) löslich sind.

5

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine im wesentlichen feststofffreie Binderflüssigkeit gewählt wird.

10

21. Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes aus einem Granulat nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Binderflüssigkeit in Ihrer Viskosität, insbesondere durch Zugabe von höherwertigen Alkoholen, einstellbar gewählt wird.

15

22. Gegenstand aus miteinander verbundenen Granulatpartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21 erhalten ist.

20

25

Fig. 1

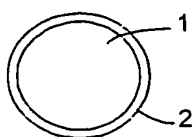


Fig. 2

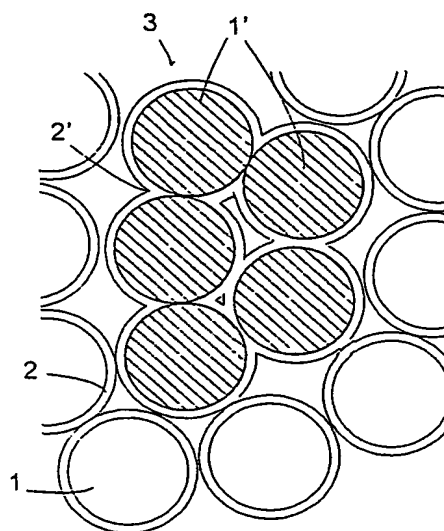


Fig. 3

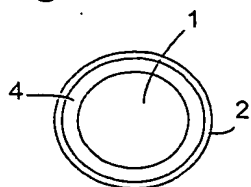
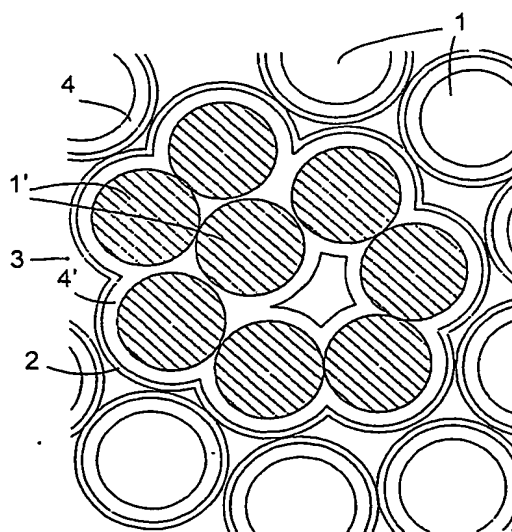


Fig. 4



DaimlerChrysler AG

IPM/U/Heu
Herr BöppleZusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Granulat für 3D-Binderdruck besteht aus Partikeln, die mit einer äußerlich unpolaren Oberflächenschicht (2) versehen sind.

- 5 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Granulats, für den 3D-Binderdruck, bei dem auf Ausgangspartikel (1) eine Oberflächenschicht (2) mit nicht polarer Außenfläche aufgebracht wird, bzw. ein Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes aus einem erfindungsgemäßen
- 10 Granulat, mit den Schritten:
- Ausbringen einer Schicht des erfindungsgemäßen Granulats auf eine Unterlage,
 - Befeuchten vorgegebener Bereiche (3) der Schicht mit einer Binderflüssigkeit,
 - 15 - wobei eine Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten ausgewählt wird, in denen eine Oberflächenschicht der Partikel des Granulats löslich ist.

Zur Erfindung gehören weiterhin Gegenstände aus miteinander verbundenen erfindungsgemäßen Granulatpartikeln.

- 20 Die Erfindung ermöglicht ein sehr exaktes Drucken.

Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.